

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-35183

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7348-2K		
G 0 3 F 7/004	5 0 5			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-192140

(22)出願日 平成4年(1992)7月20日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 日城 良樹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 竹山 尚幹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 山本 茂樹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

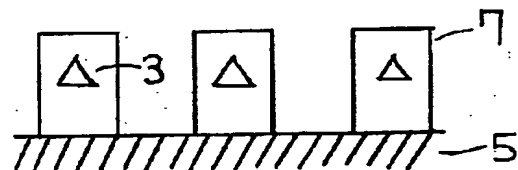
(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物並びにそれを用いるカラーフィルターの製造方法

(57)【要約】

【目的】 解像度及び耐熱性等の諸性能に優れたポジ型レジスト組成物、並びに工程管理等の容易なカラーフィルターの製造方法を提供する。

【構成】 酸により硬化しうる樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、光酸発生剤、染料及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに該ポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像・除去してポジ型着色画像を形成させ、次いで、未露光部である上記着色画像を全面露光して硬化させることからなるカラーフィルターの製造方法。

全面露光後、硬化



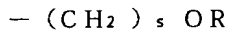
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸により硬化しうる樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、光酸発生剤、染料及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】酸により硬化しうる樹脂がノボラック樹脂であり、キノンジアジド化合物が  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】架橋剤が下式



(式中、R は水素原子又は低級アルキル基を表わし、s は 1~4 の整数を表わす。) で示される基を有する化合物である請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像除去してポジ型着色画像を形成させ、次いで、未露光部である上記着色画像を全面露光して硬化させることからなるカラーフィルターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカラーフィルターに用いられるポジ型レジスト組成物、並びにそれを用いるカラーフィルターの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カラーフィルター、特に電荷結合素子 (CCD) もしくは液晶表示素子 (LCD) 等の固体撮像素子用カラーフィルターは、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは色素又は顔料等の色材を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法を用いて製作されている。しかしながら、前者の方法においては、染色工程の複雑さ及び工程管理の困難さ等の問題点がある。一方、後者の方法としては、例えば特開平 4-163552 号公報に記載されているような、顔料を分散したレジスト等を用いるものが提案されている。この方法では、顔料自体  $1\mu m$  前後の粒子を含んでいるために高解像度が要求される CCD 用カラーフィルターの製作には不適である。特開平 1-152449 号公報にはアクリル酸もしくはメタクリル酸と、アルキルもしくはベンジルアクリレート (もしくはメタクリレート) との共重合体に顔料を分散したレジストを用いる方法が提案されている。しかしながら、この方法では顔料粒子を  $0.7\mu m$  以下になるように、ボールミル等で分散させる工程が必要であり、煩雑である。又、特開平 4-128703 号公報に記載されているような、樹脂溶液に感光剤及び色素を溶解した色材をパターンニングし、スピンオンガラス (SOG) を保護膜とする方法では、色パターンの安定性等に問題がある。さらに、特開平 2-127602 及び特開平 4-175753 号公報に記載されているようなノボラック樹脂、キノンジアジド化合物及び染料を含むポジ

2

型レジスト組成物を用いる方法では、パターン形成後に高温・長時間の加熱を要するため、ノボラック樹脂の耐熱性等に問題がある。

## 【0003】

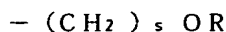
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の技術の問題点を解決して、解像度及び耐熱性等の諸性能に優れたポジ型レジスト組成物、並びにそれを用いる、工程管理等の容易なカラーフィルターの製造方法を提供する。

## 10 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は酸により硬化しうる樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、光酸発生剤、染料及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像除去してポジ型着色画像を形成させ、次いで、未露光部である上記着色画像を全面露光して硬化させることからなるカラーフィルターの製造方法である。

【0005】酸により硬化しうる樹脂としては、例えばフェノール性水酸基もしくはカルボキシル基を有する樹脂、或いは J. Photopolym. Sci. Technol. vol. 3, No. 3 (1990) の第 235 ~ 247 頁に記載されているようなヒドロキシスチレン構造を含む共重合体、即ち、p-ヒドロキシスチレンと p-アセトキシメチルスチレンとの共重合体等が挙げられる。カルボキシル基を有する樹脂としては、例えばポリメタクリレートとマレイン酸無水物との共重合体等が挙げられる。上記フェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えばアルカリ可溶性のフェノール樹脂もしくはノボラック樹脂等が挙げられる。ノボラック樹脂としては、例えばフェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合して得られるものが挙げられる。フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、ビスフェノール C もしくはビスフェノール A 等が挙げられる。これらのフェノール類は単独で、又は 2 種以上組合わせて用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドもしくはベンズアルデヒド等の脂肪族又は芳香族アルデヒドが挙げられる。フェノール性水酸基を有する樹脂等の酸により硬化しうる樹脂は必要により、分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。又、ビスフェノール A もしくはビスフェノール C 等のフェノール類を酸により硬化しうる樹脂に添加してもよい。

【0006】架橋剤としては、例えば下式



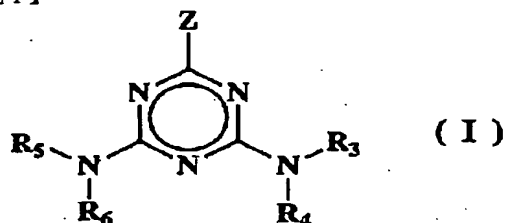
(式中、R は水素原子又は低級アルキル基を表わし、s は 1~4 の整数を表わす。) で示される基を有する化合物及びメラミンが挙げられる。上式で示される基を有す

3

る化合物としては、例えば下式

【0007】

【化1】



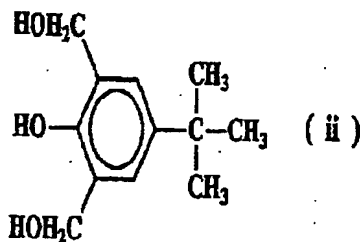
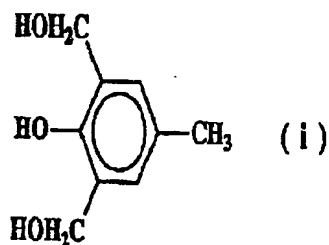
4

\*【0008】〔式中、Zは—NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>又はフェニル基を表わす。R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>はこれらの中、少なくとも1つが—(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>OH又は—(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>OR<sub>7</sub>を表わすという条件付きで各々、水素原子、—(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>OH又は—(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>OR<sub>7</sub>を表わす。R<sub>7</sub>は低級アルキル基を表わす。sは1～4の整数を表わす。〕で示される化合物、或いは下式

【0009】

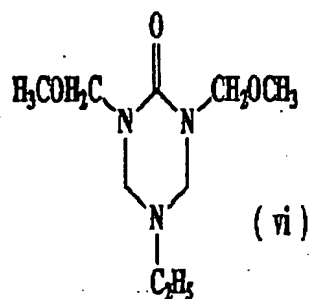
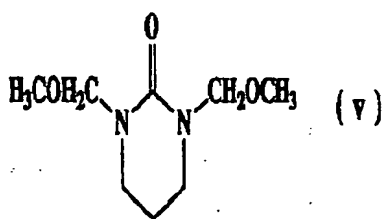
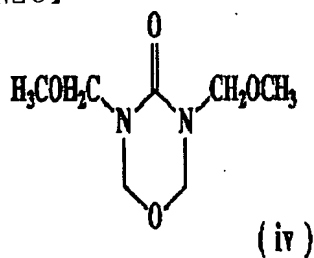
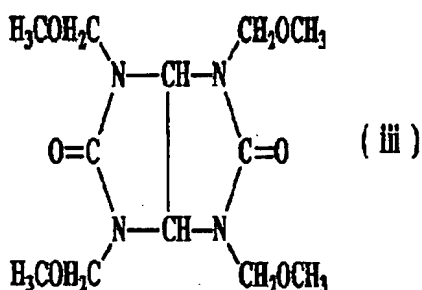
【化2】

\*10



【0010】

【化3】



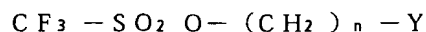
【0011】で示される化合物等が挙げられる。R及びR<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>で表わされるアルキル基としてはメチル、エチル、n-プロピル又はn-ブチル基が挙げられ、好ましいアルキル基としてはメチル又はエチル基が挙げられる。式(i)～(ii)で示される化合物は各々、p-クレゾール又はt-ブチルフェノールを塩基性条件下でホルムアルデヒドと縮合させることにより製造することができる。又、式(iii)～(vi)で示される化合物は特開平1-293339号公報に記載された公知化合物である。式—(C

H<sub>2</sub>)<sub>s</sub>ORで示される基を有する、好ましい化合物としては、例えばヘキサメトキシメチロール化メラミン、ヘキサメトキシエチロール化メラミン又はヘキサメトキシプロピロール化メラミン等が挙げられる。

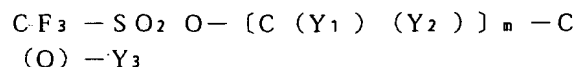
【0012】光酸発生剤としては光により直接もしくは間接的に酸を発生するものであれば特に限定されないが、例えば特開平4-163552号公報に記載されているトリハロメチルトリアジン系化合物、特開平1-5777号公報に記載されているジスルホン化合物、下式、

5

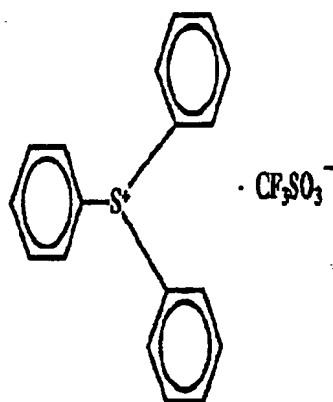
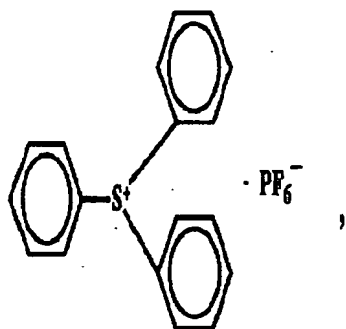
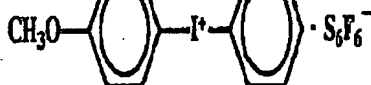
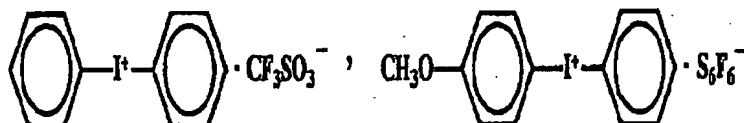
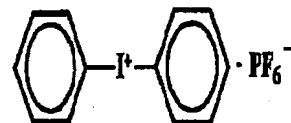
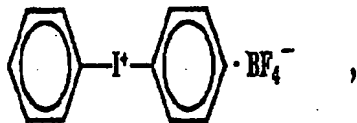
$R_8 - SO_2 - SO_2 - R_9 - SO_2 - SO_2 - R_{10}$   
 (式中、 $R_8$  及び  $R_{10}$  は各々独立して置換されていてもよいアリール、アラルキル、アルキル、シクロアルキル又は複素環基を表わし、 $R_9$  は置換されていてもよいアリールを表わす。) で示される化合物、特開平 1-2933 39号公報に記載されているスルホン酸エステル基を含む光酸発生剤、下式



(式中、 $Y$  は置換されていてもよいアリール基を  $n$  は 0 又は 1 を表わす。) で示される化合物、下式



(式中、 $Y_1$  及び  $Y_2$  は各々独立して置換されていてもよいアルキル、アルコキシもしくはアリール基を、 $Y_3$  \*



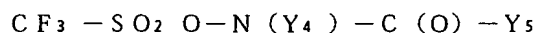
【0014】で示されるオニウム塩類等があげられる。

【0015】キノンジアジド化合物としては、例えば  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド、或いは  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド等が挙げられる。これらのエステル又はアミドは、例えば特開平 2-84650 及び特開平 3-49437 号公報に一般式 (I) で記載されているフェノール化合物等を用いて公知の方法により製造することができる。

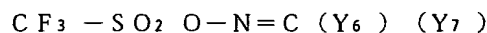
【0016】染料としてはカラーフィルターとして望ましいスペクトルを有し、且つ、上記の酸により硬化しう

6

\*は置換されていてもよいアリール基を、 $m$  は 1 又は 2 を、各々表わす。) で示される化合物、下式



(式中、 $Y_4$  は置換されていてもよいアルキル基を、 $Y_5$  は置換されていてもよいアリール基を、各々表わす。) で示される化合物、下式



(式中、 $Y_6$  は水素原子又は置換されていてもよいアルキルもしくはアリール基を、 $Y_7$  は置換されていてもよいアリール基を、各々表わす。) で示される化合物、下式

【0013】

【化 4】

る樹脂を溶解する溶剤にそのまま、或いは変性した形で溶解するものを用いることができる。これらの染料としては、例えば油性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料もしくは直接染料等が挙げられる。これらの染料の具体例としては、例えば住友化学工業 (株) 製スミプラストもしくはオレオゾール染料、チバガイギー社製オラゾール染料或いは BASF 社製 Neozapon 染料等が挙げられる。溶剤としては、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ブ

7

ロピレングリコールモノメチルエーテル、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチルもしくはジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの溶剤は単独で、或いは2種以上組合わせて用いられる。

【0017】酸により硬化しうる樹脂は通常、溶剤中に2～50重量%程度の割合で溶解させる。キノンジアジド化合物、架橋剤、光酸発生剤及び染料の使用量は通常、酸により硬化しうる樹脂溶液に対して各々、2～20、2～20、2～20及び0.1～20重量%程度の割合で添加する。

【0018】ポジ型レジストは露光によりアルカリ現像液に対する溶解度に差が生ずることを利用して、露光部が除去され、未露光部がポジ型着色画像として残存するものである。即ち、上記キノンジアジド化合物は露光により分解してアルカリ現像液に可溶となるが、一方、未露光部では上記樹脂のアルカリ現像液に対する溶解を抑制するように作用する。そして、光酸発生剤は未露光部を全面露光した際に、酸を発生してポジ型着色画像を硬化させる作用を有する。露光には、例えば水銀ランプ等の紫外線、遠紫外線、電子線もしくはX線等が用いられる。

【0019】図1～図5に本発明方法の一態様を示す。基体に、酸により硬化しうる樹脂、キノンジアジド化合物、光酸発生剤、架橋剤、染料及び溶剤を含む組成物を塗布後、溶剤を蒸発させる（図1参照）。マスクを通した露光により露光部の感光剤を分解する（図2参照）。現像後、未露光部のポジ型着色画像を得る（図3参照）。この未露光部のポジ型着色画像を全面露光することにより硬化（保持）させる（図4参照）。全面露光を行って樹脂を硬化させる本発明方法は、ポジ型着色画像の耐溶剤性を高める。

【0020】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。実施例中、部は重量部を表わす。尚、以下の実施例における共通の条件は次のとおりである。カラーフィルターの製造方法については、シリコンウエハーにキノンジアジド化合物、染料、酸により硬化しうる樹脂、架橋剤、光酸発生剤及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピンコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。次いで、現像後、全面露光（及び必要により加熱）してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所（株）製i線露光ステッパーHITACHI LD-5010-i（NA=0.40）により行った。又、現像液は住友化学工業（株）製SOPD又はSOPD-Bを用いた。

【0021】実施例1

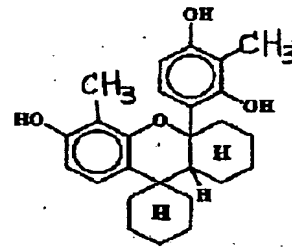
m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド

8

（反応モル比=5/5/7.5）混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算重量平均分子量4300）3.4部、下式

【0022】

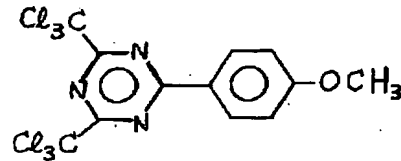
【化5】



【0023】で示されるフェノール化合物を用いて製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均2個の水酸基がエステル化されている）1.8部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.5部、乳酸エチル20部及び住友化学工業（株）製オレオゾールブルーEL1部、及び下式

【0024】

【化6】



【0025】で示される光酸発生剤1部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

【0026】実施例2

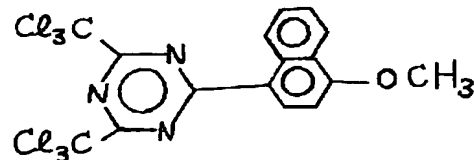
実施例1で得たポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウエハーを露光後、アルカリ現像により露光部を除去して0.8  $\mu$ mの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150  $^{\circ}$ C・15分加熱してシアンカラーフィルターを得た。

【0027】実施例3

光酸発生剤を下式

【0028】

【化7】



【0029】で示される化合物に代える以外は、実施例1と同様に操作して1  $\mu$ mの解像度を有するポジ型着色画像を得た。これを全面露光後、110  $^{\circ}$ C・3分加熱してシアンカラーフィルターを得た。

## 【0030】実施例4

実施例1で用いたクレゾールノボラック樹脂10部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン2部、実施例1で用いたフェノール化合物の $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル1.8部、エチルセロソルブアセテート60部、実施例1で用いた光酸発生剤1部、及びチバガイギー社製オラゾールピンク（マゼンタ染料）1部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1 $\mu$ mの解像度を有するポジ型着色画像を得た。これを全面露光後、110 $^{\circ}$ C・5分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

## 【0031】実施例5

ポリメチルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合体10部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン2部、実施例1で用いた $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル10部、ジメチルホルムアミド80部、実施例3で用いた光酸発生剤1部、及び住友化学工業（株）製オレオゾールブルーEL2部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1 $\mu$ mの解像度を有するポジ型着色画像を得た。これを全面露光後、120 $^{\circ}$ C・5分加熱してシアンカラーフィルターを得た。

## 【0032】実施例6

実施例1で用いたクレゾールノボラック樹脂10部、ヘキサメチロール化メラミン2.5部、実施例1で用いた $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル5部、エチルセロソルブアセテート60部、実施例3で用いた光酸発生剤1部、及び住友化学工業（株）製オレオゾールイエロー2G2部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1 $\mu$ mの解像度を有

するポジ型着色画像を得た。これを全面露光後、120 $^{\circ}$ C・10分加熱してイエローカラーフィルターを得た。別途、上記オレオゾールイエロー2Gに代えて実施例4で用いたマゼンタ染料を用いる以外は、上記と同様に操作してポジ型レジスト組成物を得た。このレジスト組成物を、上記イエローカラーフィルターの上に塗布し、イエローカラーフィルターを得た場合と同様に操作し、マゼンタカラーフィルターを得た。さらに、オレオゾールイエロー2Gに代えて実施例1で用いたオレオゾールブルーEL2部を使用する以外は、上記と同様に操作して得たポジ型レジスト組成物をマゼンタカラーフィルターの上に塗布し、実施例2と同様に処理してシアンカラーフィルターを得た。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの補色系カラーフィルターを得た。

## 【0033】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は解像度及び耐熱性等の諸性能に優れている。又、本発明方法によれば酸により硬化しうる樹脂、架橋剤及び光酸発生剤を含むポジ型レジストを用いるため、耐溶剤性及び微細度等の諸性能に優れたカラーフィルターを容易に製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】基体に塗布されたレジスト組成物である。

【図2】露光部のキノンジアジド化合物及び光酸発生剤が消失している様子を表わしている。

【図3】現像後のポジ型着色画像である。

【図4】全面露光後、硬化（保持）されたポジ型着色画像である。

## 【符号の説明】

- 1 レジスト組成物
- 2 キノンジアジド化合物
- 3 染料
- 4 光酸発生剤
- 5 基体
- 6 マスク
- 7 ポジ型着色画像

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

